

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-068320  
(43)Date of publication of application : 07.03.2003

(51)Int.Cl. H01M 8/02  
H01M 4/86  
H01M 4/88  
H01M 4/92  
H01M 8/10

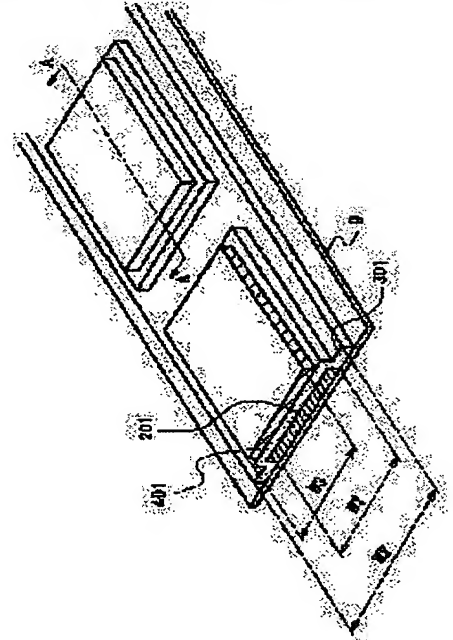
(21)Application number : 2001-255109 (71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD  
(22)Date of filing : 24.08.2001 (72)Inventor : WATANABE MASARU  
KAMIYAMA YASUHIRO

## (54) MANUFACTURING METHOD OF FILM ELECTRODE JOINTED BODY FOR FUEL CELL

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a manufacturing method of a film electrode jointed body for a fuel cell by which productivity of the fuel cell is raised and the performance of the fuel cell is improved.

**SOLUTION:** A base 9 is continuously carried and a first catalyst layer 210 is formed thereon by applying a paint containing a solid holding a noble metal and a hydrogen ion conductive resin. A polymer electrolyte layer 301 is formed on the first catalyst layer 201 by applying a paint containing hydrogen ion conductive resin as the main component. A secondary catalyst layer 401 is formed by applying a paint containing the solid holding a noble metal to obtain a three layered zone. The film electrode jointed body is obtained by stamping the three layered structure. The paint is so applied that the width of each layers may fill a predetermined relation.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]  
[Date of sending the examiner's decision of rejection]  
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]  
[Date of final disposal for application]  
[Patent number]  
[Date of registration]  
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]  
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]  
[Date of extinction of right]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] Transport a base material continuously, and apply to band-like the coating containing the solid which supports noble metals on said base material, and the resin which has hydrogen ion conductivity, and the first catalyst bed is formed on a base material. Apply to band-like it, coincidence, or the coating that uses said resin as a principal component after that, and a polyelectrolyte layer is formed on said first catalyst bed. Apply to band-like it, coincidence, or the coating that contains said solid and said resin after that, form the second catalyst bed on said electrolyte layer, and a three-layer laminating band is produced as a whole. Next, it is the manufacture approach of the membrane electrode zygote which pierces and carries out said three-layer laminating band, and produces a three-layer layered product. The manufacture approach of the membrane electrode zygote for fuel cells characterized by the width of face W1 of said first catalyst bed, the width of face W2 of said electrolyte layer, and width-of-face W3 of said second catalyst bed applying a coating so that  $W1 \leq W2$  and  $W3 \leq W2$  may be filled.

[Claim 2] Said the first catalyst bed and said second catalyst bed are the manufacture approach of the membrane electrode zygote for fuel cells according to claim 1 characterized by applying a coating intermittently so that it may become the rectangle configuration with which a mutual rim laps.

[Claim 3] The manufacture approach of the membrane electrode zygote for fuel cells according to claim 2 characterized by forming each class so that each solid content concentration of said first catalyst bed and said second catalyst bed may become 10 - 99%.

[Claim 4] Transport a base material continuously, apply to band-like the coating containing the solid which supports noble metals on said base material, and the resin which has hydrogen ion conductivity, and it, coincidence, or the coating that uses said resin as a principal component after that is applied to band-like. The bilayer laminating band which consists of a catalyst bed and a polyelectrolyte layer is formed on said base material. Apply to band-like the coating which contains said solid and said resin after that, form the second catalyst bed on said bilayer laminating band, and a three-layer laminating band is produced as a whole. It is the manufacture approach of the membrane electrode zygote which pierces and carries out said three-layer laminating band, and produces a three-layer layered product. Next, said the first catalyst bed and said second catalyst bed The manufacture approach of the membrane electrode zygote for fuel cells according to claim 1 or 3 characterized by applying a coating intermittently so that it may become the rectangle configuration with which a mutual rim laps.

[Claim 5] Transport a base material continuously, and apply to band-like the coating containing the solid which supports noble metals on said base material, and the resin which has hydrogen ion conductivity, and the first catalyst bed is formed on said base material. Form the bilayer laminating band which applies to band-like the coating which uses said resin as a principal component after that, applies to band-like it, coincidence, or the coating that contains said solid and said resin after that, and consists of a polyelectrolyte layer and a catalyst bed on said first catalyst bed, and a three-layer laminating band is produced as a whole. It is the manufacture approach of the membrane electrode zygote which pierces and carries out said three-layer laminating band, and produces a three-layer layered product. Next, said the first catalyst bed and said second catalyst bed The manufacture approach of the membrane electrode zygote for fuel cells according to claim 1 or 3 characterized by applying a coating intermittently so that it may become the rectangle configuration with which a

mutual rim laps.

[Claim 6] The manufacture approach of the membrane electrode zygote for fuel cells according to claim 3 characterized by forming each class so that the solid content concentration of \*\*\*\*\* of said first catalyst bed and said electrolyte layer may become 15 - 99%.

[Claim 7] The manufacture approach of the membrane electrode zygote for fuel cells according to claim 4 or 5 that solid content concentration of said first catalyst bed is characterized by forming each class so that the solid content concentration of 15 - 99% and said electrolyte layer may become 15 - 99.9%.

[Claim 8] It can set in the migration lay length L1 of a base material in the rectangle configuration which constitutes said first catalyst bed, and the rectangle configuration which constitutes said electrolyte layer. The manufacture approach of the membrane electrode zygote for fuel cells according to claim 2 to 5 characterized by this lay length L3 in this lay length L2 and the rectangle configuration which constitutes said second catalyst bed applying a coating so that  $L1 \leq L2$  and  $L3 \leq L2$  may be filled.

[Claim 9] The manufacture approach of the membrane electrode zygote for fuel cells according to claim 2 or 8 characterized by forming said second catalyst bed and then sticking a gas transparency mold charge collector on the front face.

[Claim 10] The solid which transports continuously the band form which consists of a polyelectrolyte, and supports noble metals from the field of the both sides of said band form, Apply mostly to band-like the coating containing the resin which has hydrogen ion conductivity at coincidence, form the first catalyst bed and second catalyst bed on said band form, and a three-layer laminating band is produced as a whole. Next, it is the manufacture approach of the membrane electrode zygote which pierces and carries out said three-layer laminating band, and produces a three-layer layered product. The manufacture approach of the membrane electrode zygote for fuel cells characterized by the width of face W1 of said first catalyst bed, the width of face W2 of said electrolyte layer, and width-of-face W3 of said second catalyst bed applying a coating so that  $W1 \leq W2$  and  $W3 \leq W2$  may be filled.

[Claim 11] The manufacture approach of the membrane electrode zygote for fuel cells according to claim 10 characterized by forming said first catalyst bed and second catalyst bed so that the solid content concentration may become 15 - 99%, and then sticking a gas transparency mold charge collector on the front face of said first catalyst bed and second catalyst bed.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the manufacture approach of the membrane electrode zygote used for a polyelectrolyte mold fuel cell.

[0002]

[Description of the Prior Art] A fuel cell makes fuel gas and oxidant gas including Ayr, such as oxygen, react electrochemically, and generates power energy. A polyelectrolyte mold fuel cell is a kind of a fuel cell. An example of the cell which constitutes a polyelectrolyte mold fuel cell is shown in drawing 9.

[0003] In drawing 9, 31 is used as the polyelectrolyte film (henceforth a poly membrane), and hydrogen ion conductivity film. 32 is a fuel electrode and consists of the gaseous diffusion layers (gas transparency mold charge collector etc.) and catalyst beds which consist of a carbon sheet and a hydrophobic layer. 33 is an air pole and consists of the same gaseous diffusion layer as a fuel electrode, and a catalyst bed. 34 and 35 are separators, and when a cell is joined and a fuel cell is constituted, they play the role which prevents the hydrogen included in a fuel electrode and the air included in an air pole blending. Among these, the polyelectrolyte film 31 and each catalyst bed of a fuel electrode 32 and an air pole 33 come to paste up a membrane electrode zygote.

[0004] Such a polyelectrolyte mold fuel cell is produced as follows. First, the carbon powder which supports a precious metal catalyst is used as a catalyst object, binder resin is mixed to this, and the paste for catalyst beds is produced. Furthermore, it had the permeability of fuel gas and electronic conductivity containing hydrogen, for example, a gaseous diffusion layer is formed with water-repellent carbon paper etc., the paste mentioned above on this gaseous diffusion layer is applied, a catalyst bed is formed, and an electrode is produced. Then, this electrode is pasted up from both sides of a poly membrane, and the cell of a polyelectrolyte mold fuel cell is produced.

[0005] In this polyelectrolyte mold fuel cell, the membrane electrode zygote which the catalyst bed and the poly membrane pasted up is manufactured by the approach of forming a catalyst bed directly on the surface of a poly membrane (macromolecule layer), the approach of imprinting the thing in which the electrode was formed on base materials, such as a film, to a poly membrane, etc.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, in order to apply and form each class, such as a catalyst bed, according to an individual generally by such approach, the productivity of a fuel cell is low.

[0007] Moreover, since adhesion between the layers of each class was performed after applying and forming each class, it might be inferior to the adhesive property of a catalyst bed and a poly membrane, consequently the very small clearance might be generated, and it might dissociate in the interface.

[0008] Furthermore, when applying the coating used as the raw material of a catalyst bed on the surface of a poly membrane, the solvent contained in the coating for catalyst beds might dissolve a poly membrane, and it was made to swell and a good membrane electrode zygote might not be obtained.

[0009] This invention also aims the engine performance of the fuel cell obtained at offering the manufacture approach of the membrane electrode zygote for fuel cells which improves greatly at the

same time the productivity of a fuel cell is raised by leaps and bounds.

[0010]

[Means for Solving the Problem] In order to attain the purpose mentioned above, it sets to the manufacture approach of the membrane electrode zygote for fuel cells of this invention. Transport a base material continuously, and apply to band-like the coating containing the solid which supports noble metals on this base material, and the resin which has hydrogen ion conductivity, and the first catalyst bed is formed on a base material. Apply to band-like the coating which uses as a principal component it, coincidence, or the resin that has hydrogen ion conductivity after that, and an electrolyte layer is formed on the first catalyst bed. The coating containing it, coincidence or the solid that supports noble metals after that, and the resin which has hydrogen ion conductivity is applied to band-like, the second catalyst bed is formed on an electrolyte layer, and a three-layer laminating band is produced. Next, this three-layer laminating band is pierced and carried out, and a three-layer layered product is produced and let this be a membrane electrode zygote.

[0011] Here, the width of face W1 of the first catalyst bed, the width of face W2 of an electrolyte layer, and width-of-face W3 of the second catalyst bed carry out as [ fill /  $W1 \leq W2$  and  $W3 \leq W2$  ].

[0012]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, the gestalt of operation of this invention is explained using a drawing.

[0013] (Gestalt of the first operation) The outline block diagram of the membrane electrode zygote applied to the gestalt of this operation at drawing 1 is shown. Here, 9 is a tape-like base material used in case a membrane electrode zygote is produced continuously, and each class is formed on this. 201 is the first catalyst bed and is formed on a base material 9. Moreover, 301 is a polyelectrolyte layer (poly membrane) and is formed on the first catalyst bed. Furthermore, 401 is the second catalyst bed and is formed on the polyelectrolyte layer 301.

[0014] Such a membrane electrode zygote is produced as follows. That is, first transporting continuously the base material 9 which consists of a product made from polyethylene terephthalate, or a gas transparency mold charge collector, on it, the noble-metals support carbon powder which supports the catalyst of platinum, a platinum alloy, etc., the fluororesin which has hydrogen ion conductivity, and the coating with which the solvent was mixed are extruded through the slit of a nozzle, it applies to band-like, and the first catalyst bed 201 is formed.

[0015] Here, as carbon powder, conductive carbon black, such as KETCHIEN black and acetylene black, can be used. Moreover, as fluororesin, a polyethylene phthalate, polyvinylidene fluoride, and polyvinylidene fluoride-hexafluoropropylene copolymer, a perfluoro sulfonic acid, etc. being independent or two or more sorts can be used. Furthermore, as a solvent, water, ethyl alcohol, methyl alcohol, isopropyl alcohol, ethylene glycol, a methylene glycol, propylene glycol, a methyl ethyl ketone, an acetone, toluene, a xylene, an n methyl-2-pyrrolidone, etc. being independent or two or more sorts can be used. Moreover, the addition of a solvent is good to be referred to as 10-400 by the weight ratio, using carbon powder as 100.

[0016] Formation and coincidence of the first catalyst bed 201, or the coating which uses as a principal component after that the fluororesin which has hydrogen ion conductivity is extruded through the slit of a nozzle, it applies to band-like, and the polyelectrolyte layer 301 is formed on the first catalyst bed 201.

[0017] Subsequently, noble-metals support carbon powder, the resin which has hydrogen ion conductivity, and the coating containing a solvent are extruded through the slit of a nozzle, it applies to band-like, and the second catalyst bed 401 is formed on the polyelectrolyte layer 301. The thickness of the first catalyst bed 201 and the second catalyst bed 401 is good to consider as the range of 3-100 micrometers.

[0018] In this way, three layers produce the band-like object (henceforth a three-layer laminating band) by which the laminating was carried out. In addition, in case a coating is applied here, it is required for the width of face W1 of the first catalyst bed 201, the width of face W2 of the polyelectrolyte layer 301, and width-of-face W3 of the second catalyst bed 401 to fill  $W1 \leq W2$  and  $W3 \leq W2$ .

[0019] Next, the obtained three-layer laminating band is removed from a base material 9, and it

pierces in a predetermined configuration, and produces, the layered product (henceforth a three-layer layered product), i.e., the membrane electrode zygote, of 3 layer structures. Subsequently, the carbon paper given a water-repellent finish by both sides of this membrane electrode zygote is stuck, and an electrode is produced. Furthermore, the gasket plate made of rubber is joined to the periphery section of this electrode, and cooling water and the manifold hole for circulation of gas are formed.

[0020] Two conductive separator plates which consist of graphite plates which sink in phenol resin with a  $20\text{cm} \times 32\text{cm} \times 1.3\text{mm}$  and a depth of 0.5mm outside on the other hand are prepared. Among this separator plate, one sheet piles up and joins the passage for fuel gas circulation from the front face and rear face of an electrode, as it should have the passage for [ one more sheet ] oxidant gas circulation and that passage and the manifold hole of the above mentioned electrode join, and it produces the cell finally shown in drawing 9.

[0021] Without the bond strength in the interface of each class which constitutes a membrane electrode zygote becoming high, and carbon powder condensing, in order according to the gestalt of this operation to apply the coating for each class in succession and to form each class on a base material, it excels in surface smooth nature and surface smoothness, and the variation in thickness is small and the membrane electrode zygote which a crack does not have, either is obtained. furthermore, the discharge rate and life property of a fuel cell which are acquired from this zygote are markedly alike, and improve.

[0022] Moreover, while stopping spreading generated in the screen printing which repeats conventional spreading and a conventional pause, and the approach respectively applied to the sheet, the carbon powder in a coating condenses, the fault it becomes impossible that homogeneity is supplied from a nozzle is canceled, and the productivity of a fuel cell is raised by leaps and bounds.

[0023] Furthermore, since a polyelectrolyte layer is inferior to a mechanical strength and it is easy to swell with a solvent conventionally, according to the gestalt of this operation the place which was difficult to obtain a three-layer layered product, the membrane electrode zygote of 3 layer structures can be easily obtained by applying a coating continuously and forming each class. Moreover, since it is protected by the first high catalyst bed and second high catalyst bed of a mechanical strength and catalyst beds stop contacting, poor leak of the fuel cell obtained can prevent a polyelectrolyte layer effectively.

[0024] As this invention shows to drawing 1, it is desirable to apply a coating intermittently so that the first catalyst bed 201 and second catalyst bed 401 may be formed in the rectangle configuration with which a mutual rim laps. Thereby, at the process after not illustrating, if the configuration of the punching is made to agree in the rectangle configuration of a catalyst bed in case the obtained membrane electrode zygote is pierced in the shape of a sheet, the loss of the catalyst bed containing expensive noble metals can prevent as much as possible, and the manufacturing cost of a fuel cell will be reduced.

[0025] The A-A cross section of drawing 1 is shown in drawing 2. As this invention shows to drawing 2, it is desirable that the migration lay length L3 of a base material 9 in the migration lay length L2 of a base material 9 in the migration lay length L1 of a base material 9 in the rectangle configuration of the first catalyst bed 201 and the rectangle configuration of the polyelectrolyte layer 301 and the rectangle configuration of the second catalyst bed 201 applies a coating so that  $L1 \leq L2$  and  $L3 \leq L2$  may be filled. Thereby, a catalyst bed 201 and a catalyst bed 401 can control poor leak of the fuel cell which stops contacting substantially behind a laminating, and is obtained.

[0026] Moreover, as shown in drawing 1 and drawing 2, it is desirable to form so that the polyelectrolyte layer 301 may wrap in the first catalyst bed 201. Thereby, poor leak of the fuel cell obtained can control more effectively.

[0027] Moreover, it is desirable to form the middle layer which raises the adhesive property between layers by changing the presentation of a coating between the layers of a catalyst bed 201 and the polyelectrolyte layer 301. The bond strength in the interface of each class which constitutes a membrane electrode zygote becomes still higher by this, and the discharge rate and life property of a fuel cell which are acquired improve further.

[0028] Furthermore, it is good to form each class using means, such as desiccation processing, so that the solid content concentration of the first catalyst bed 201 and the second catalyst bed 401 may become 15 - 99% preferably 10 to 99%, respectively. Moreover, it is good to form each class using

means, such as desiccation processing, so that the solid content concentration of the polyelectrolyte layer 301 may become 15 - 99.9% more preferably 15 to 99% 10 to 99%. It becomes what the surface of a polyelectrolyte layer equipped with moderate porosity by this, and the property of the membrane electrode zygote obtained improves. Moreover, it is not simultaneous in each class by being within limits which the solid content concentration of each class described above, and even when sequential formation is carried out, the membrane electrode zygote of the high quality separated clearly, without intermingling three layers is obtained.

[0029] In addition, as shown in drawing 1, you may form in band-like continuously, but it may apply intermittently and the polyelectrolyte layer 301 may be formed so that it may become the rectangle configuration with which the rectangle configuration which constitutes the first catalyst bed 201 and second catalyst bed 401, and a mutual rim lap.

[0030] As an approach of forming these layers by spreading, the approach indicated by the patent No. 2842347 official report and the patent No. 3162026 official report is applicable, for example. Here, which approach of the approach of repeating spreading and desiccation of a coating successively, the approach of applying two sorts of coatings to coincidence, and drying, and the approach of applying three sorts of coatings to coincidence, and drying may be used. Moreover, the thing to which fluororesin was made to adhere beforehand may be used for noble-metals support carbon powder. That is, the fluororesin mentioned above can also be made to put on carbon powder beforehand for example, using the Henschel mixer by Mitsui Mining Co., Ltd.

[0031] (Gestalt of the second operation) The outline of the manufacturing installation of the membrane electrode zygote used for drawing 3 with the gestalt of this operation is shown. 1 is a nozzle which carries out the regurgitation of the coating on a base material 9, and consists of slits 101, 102, and 103, manifolds 104, 105, and 106, suck back equipment 5, and coating feeders 6, 7, and 8. Here, suck back equipment 5 attracts the coating in each manifold, in order to apply a coating intermittently from each slit of a nozzle 1. Moreover, the coating feeder 6 supplies a coating to each manifold, and consists of a tank 601 for coating storage, a liquid-sending pump 602 of a coating, and a Mikata bulb 603 that changes liquid sending of a coating. The coating feeder 8 is also the same configuration and the coating feeder 7 is the same configuration as the coating feeders 6 and 8 except not having the Mikata bulb. Moreover, 10 is a roll and transports a base material 9 continuously.

[0032] This equipment equips the nozzle 1 with a slit, a manifold, and three coating feeders at a time, respectively, and a coating is applied at coincidence on the base material 9 continuously transported with a roll 10.

[0033] When forming each class on a base material 9 using this equipment, the coating 2 for the first catalyst bed is sent into the manifold 104 of a nozzle 1, and it extrudes from a slit 101, it applies on the base material 9 continuously transported with a roll 10, and a catalyst bed 201 is formed.

[0034] Here, the suck back equipment 5 which attracts a coating is operated, and a coating is intermittently supplied, attracting the coating 2 of the nozzle 1 interior at the same time it changes the Mikata bulb 603 and suspends supply of the coating to a nozzle 1 so that it may be formed in the rectangle configuration to which a catalyst bed 201 aligns on a base material 9 band-like.

Furthermore, like a catalyst bed 201, a catalyst bed 401 applies a coating intermittently like a catalyst bed 201 so that the rectangle configuration and rim of a catalyst bed 201 may lap. Moreover, the polyelectrolyte layer 301 supplies a coating to a manifold 105 and a slit 102, and applies it to them continuously band-like. Under the present circumstances, it is made for the width of face W1 of the first catalyst bed 201, and width-of-face W3 of the second catalyst bed 401 and the width of face W2 of the polyelectrolyte film 301 to fill  $W1 \leq W2$  and  $W3 \leq W2$ .

[0035] Furthermore, it is made for the migration lay length L3 of a base material 9 in the migration lay length L2 of a base material 9 in the migration lay length L1 of a base material 9 in the rectangle configuration of the first catalyst bed 201 and the rectangle configuration of the polyelectrolyte layer 301 and the rectangle configuration of a catalyst bed 201 to fill  $L1 \leq L2$  and  $L3 \leq L2$ .

[0036] In this way, with the gestalt of this operation, three coatings used as the raw material of each class are mostly supplied to coincidence from a nozzle 1, and a three-layer laminating band is produced. Furthermore, a membrane electrode zygote and a cell are produced like the gestalt of the first operation.

[0037] Moreover, adjustment of the viscosity of the coating used for the raw material of each class



here and solid content concentration is very important, and in order to be stabilized and to form each class, it is made for the viscosity of the coating of each class when making the same the shear rate which changes with the rates which supply spreading to become as equal as possible. When a shear rate is 1000 (1/sec), it is made for the coating viscosity of each class to become within the limits of 0.01 - 10 Pa-S, and is made for the viscosity of coatings 2-4 to specifically be settled to less than \*\*200% on the basis of the thing of a middle value.

[0038] in order according to the gestalt of this operation to apply the coating for each class to coincidence and to form each class on a base material, the bond strength in the interface of each class which constitutes a membrane electrode zygote is markedly alike, and becomes high, and it excels in surface smooth nature and surface smoothness, and the variation in thickness is small and the membrane electrode zygote which a crack does not have, either is obtained. furthermore, the discharge rate and life property of a fuel cell which are acquired from this zygote are markedly alike, and improve.

[0039] (Gestalt of the third operation) The outline of the manufacturing installation of the membrane electrode zygote used for drawing 4 with the gestalt of this operation is shown. 1, 12, and 13 are nozzles which carry out the regurgitation of the coating on a base material 9, and consist of slits 2, 12, and 13 and manifolds 2, 3, and 4, respectively. Here, suck back equipment 5 attracts the coating in each manifold, in order to apply a coating intermittently from each slit of a nozzle 1. Only a nozzle 12 is not equipped with suck back equipment 5, but supplies a coating continuously. Moreover, 10 is a roll and transports a base material 9 continuously.

[0040] This equipment is equipped with three nozzles which consist of a slit and a manifold in the migration direction of a base material, and a coating is applied at coincidence on the base material 9 continuously transported in the migration direction by three sets of the rolls 10 which carried out the serial.

[0041] When forming each class on a base material 9 using this equipment, the coatings 2 and 4 for catalyst beds and the coating 3 for polyelectrolyte layers are extruded from the slit of \*\*\*\*\* sending and nozzles 11-13 to the manifold of the nozzles 11-13 which carried out the serial in the direction to which a base material 9 is transported, and sequential spreading is carried out on the base material 9 continuously transported with a roll 10. Here, with the dryers 14 and 15 installed between the adjoining rolls 10, 10 to 99%, the solid content concentration of each class of a catalyst bed 201, the polyelectrolyte layer 301, and a catalyst bed 201 carries out desiccation processing on-line, and carries out sequential formation of each class so that it may become 15 - 99% preferably.

Furthermore, a membrane electrode zygote and a cell are produced like the gestalt of the first operation.

[0042] According to the gestalt of this operation, it becomes what the surface of a polyelectrolyte layer equipped with moderate porosity by desiccation processing mentioned above, and the property of the membrane electrode zygote obtained improves. Moreover, in this way, it is not simultaneous in each class by being within limits which solid content concentration described above, and even when sequential formation is carried out, the membrane electrode zygote of the high quality separated clearly, without intermingling three layers is obtained. Moreover, the fault from which it becomes difficult from which to form in the shape of a layer when dissolving a catalyst bed with a solvent if it is within limits which the solid content concentration of each class described above, or it becomes difficult for the coating for polyelectrolyte layers to permeate a catalyst bed, and to form a polyelectrolyte layer when applying a polyelectrolyte layer on it after forming a catalyst bed can be prevented.

[0043] (Gestalt of the fourth operation) The outline of the manufacturing installation of the membrane electrode zygote used for drawing 5 with the gestalt of this operation is shown. 16 and 17 are nozzles which carry out the regurgitation of the coating on a base material 9, and consist of a slit, a manifold, and suck back equipment, respectively. Here, suck back equipment attracts the coating in each manifold, in order to apply a coating intermittently from each slit of nozzles 16 and 17. Moreover, two sets of rolls transport a base material 9 continuously.

[0044] This equipment is equipped with two nozzles which consist of a slit and a manifold in the migration direction of a base material, by two sets of the rolls which carried out the serial in the migration direction, a catalyst bed 201 and the polyelectrolyte layer 301 are applied to coincidence,



after that, it is a nozzle 16 and a catalyst bed 401 is applied [ it is a nozzle 17 and ] on the polyelectrolyte layer 301.

[0045] When forming each class on a base material 9 using this equipment, the coating for catalyst beds and the coating for polyelectrolyte layers are extruded from the slit of \*\*\*\*\* sending and nozzles 16 and 17 to the manifold of the nozzles 16 and 17 which carried out the serial in the direction to which a base material 9 is transported, and sequential spreading is carried out on the base material 9 continuously transported with a roll. Here, with the dryers 14 and 15 installed between adjoining rolls, the solid content concentration of the first catalyst bed becomes 15 - 99%, the solid content concentration of each class of the polyelectrolyte layer 301 and a catalyst bed 401 carries out desiccation processing on-line so that it may become 15 - 99.9% preferably 15 to 99%, and sequential formation of each class is carried out. Furthermore, a membrane electrode zygote and a cell are produced like the gestalt of the first operation.

[0046] According to the gestalt of this operation, it becomes what the surface of a polyelectrolyte layer equipped with moderate porosity by desiccation processing mentioned above, and the property of the membrane electrode zygote obtained improves. Moreover, in this way, it is not simultaneous in each class by being within limits which solid content concentration described above, and even when sequential formation is carried out, the membrane electrode zygote of the high quality separated clearly, without intermingling three layers is obtained.

[0047] In addition, although each class is once formed by on-line processing with the gestalt of this operation, after forming the first catalyst bed 201 and polyelectrolyte layer 301 so that it may become the two-layer structure, it may once roll round and the second catalyst bed 401 may be formed on-line again. Thus, if the first catalyst bed 201 and polyelectrolyte layer 301 are applied and formed in coincidence, the bond strength of both layers will be raised.

[0048] (Gestalt of the fifth operation) The outline of the manufacturing installation of the membrane electrode zygote used for drawing 6 with the gestalt of this operation is shown. 20 and 21 are nozzles which carry out the regurgitation of the coating on a base material 9, and consist of a slit, a manifold, and suck back equipment, respectively. Here, suck back equipment attracts the coating in each manifold, in order to apply a coating intermittently from each slit of nozzles 20 and 21. Moreover, two sets of rolls transport a base material 9 continuously.

[0049] This equipment is equipped with two nozzles which consist of a slit and a manifold in the migration direction of a base material, by two sets of the rolls which carried out the serial in the migration direction, it is a nozzle 20 and the first catalyst bed 201 is applied. Then, the polyelectrolyte layer 301 and the second catalyst bed 401 are applied on the first catalyst bed 201 with a nozzle 21 at coincidence.

[0050] When forming each class on a base material 9 using this equipment, the coating for catalyst beds and the coating for polyelectrolyte layers are extruded from the slit of \*\*\*\*\* sending and nozzles 20 and 21 to the manifold of the nozzles 20 and 21 which carried out the serial in the direction to which a base material 9 is transported, and sequential spreading is carried out on the base material 9 continuously transported with a roll. Here, with the dryers 18 and 19 installed between adjoining rolls, the solid content concentration of the first catalyst bed 201 becomes 15 - 99%, the solid content concentration of each class of the polyelectrolyte layer 301 and the second catalyst bed 401 carries out desiccation processing on-line so that it may become 15 - 99.9% preferably 15 to 99%, and sequential formation of each class is carried out. Furthermore, a membrane electrode zygote and a cell are produced like the gestalt of the first operation.

[0051] According to the gestalt of this operation, it becomes what the surface of a polyelectrolyte layer equipped with moderate porosity by desiccation processing mentioned above, and the property of the membrane electrode zygote obtained improves. Moreover, in this way, it is not simultaneous in each class by being within limits which solid content concentration described above, and even when sequential formation is carried out, the membrane electrode zygote of the high quality separated clearly, without intermingling three layers is obtained.

[0052] In addition, although each class is once formed by on-line processing with the gestalt of this operation, after forming the first catalyst bed 201 so that it may become monolayer structure, it may once roll round and the polyelectrolyte layer 301 and the second catalyst bed 401 may be formed on-line again. Thus, if the polyelectrolyte layer 301 and the second catalyst bed 401 are applied and

formed in coincidence, the bond strength of both layers will be raised.

[0053] (Gestalt of the sixth operation) The outline of the manufacturing installation of the membrane electrode zygote used for drawing 7 with the gestalt of this operation is shown. 23 is a gas transparency mold charge collector (base material). Moreover, as for 201, the first catalyst bed and 301 are the second catalyst bed, and a polyelectrolyte layer and 401 are formed on the gas transparency mold charge collector 23, respectively.

[0054] When forming each class on the gas transparency mold charge collector 23 using this equipment, each coating is sent into the manifold of a nozzle, and it extrudes from a slit, it applies on the gas transparency mold charge collector 23 transported continuously, the first catalyst bed 201, the polyelectrolyte layer 301, and the second catalyst bed 401 are formed, and a three-layer tectonic zone is produced.

[0055] Next, both are stuck, supplying on-line the three-layer tectonic zone and another gas transparency mold charge collector 23 which were obtained with a press roll 22, respectively, as shown in drawing 7. Furthermore, a membrane electrode zygote and a cell are produced like the gestalt of the first operation. In addition, although the carbon paper was used for the gas transparency mold charge collector, a carbon cross, a carbon nonwoven fabric, etc. can be used here.

[0056] According to the gestalt of this operation, in order to stick a catalyst bed and a gas transparency mold charge collector by on-line processing, the bond strength of a catalyst bed and a gas transparency mold charge collector is raised, and the property of the membrane electrode zygote obtained improves.

[0057] moreover, according to the gestalt of this operation, the bond strength of each class resembles a gas transparency mold charge collector markedly, and it becomes high, and excels in surface smooth nature and surface smoothness, and the variation in thickness is small and the membrane electrode zygote which a crack does not have further, either is obtained. furthermore, the discharge rate and life property of a fuel cell which are acquired from this zygote are markedly alike, and improve.

[0058] (Gestalt of the seventh operation) The outline of the manufacturing installation of the membrane electrode zygote used for drawing 8 with the gestalt of this operation is shown. 24 and 25 are nozzles which carry out the regurgitation of the coating, and consist of a slit, a manifold, and suck back equipment, respectively. Here, suck back equipment attracts the coating in each manifold, in order to apply a coating intermittently from each slit of nozzles 24 and 25.

[0059] This equipment is equipped with two nozzles which consist of a slit and a manifold in the migration direction of a base material. It is applied to coincidence from both sides of the band form (poly membrane) 26 of the polyelectrolyte continuously transported in the migration direction by two sets of the rolls which carried out the serial by the roll which the first catalyst bed 201 and second catalyst bed 401 do not illustrate with nozzles 24 and 25.

[0060] When forming each class on the band form 26 of a polyelectrolyte using this equipment, each coating is sent into the manifold of a nozzle, and it extrudes from a slit, it applies to both sides of the polyelectrolyte layer 301 transported continuously, and the first catalyst bed 201 and second catalyst bed 401 are formed. Under the present circumstances, it is made for the width of face W1 of the first catalyst bed 201, and width-of-face W3 of the second catalyst bed 401 and the width of face W2 of the polyelectrolyte layer 301 to fill  $W1 \leq W2$  and  $W3 \leq W2$ .

[0061] Next, desiccation processing is carried out with a dryer 18, each class is formed so that the solid content concentration of each class may become within the limits which is 15 - 99%, and subsequently to drawing 7, the front face of the first catalyst bed 201 and the second catalyst bed 401 is made to paste with the press roll in which a gas transparency mold charge collector is shown. Furthermore, a membrane electrode zygote and a cell are produced like the gestalt of the first operation.

[0062] In addition, although applied by the approach indicated by the patent No. 3162026 official report, the approach indicated by the publication-number No. 340727 [ ten to ] official report is also applicable here.

[0063] According to the gestalt of this operation, since the first catalyst bed 201 and second catalyst bed 401 are formed in both sides of a polyelectrolyte layer at coincidence, the surface smoothness of a polyelectrolyte layer is not spoiled by contraction of a catalyst bed.

[0064] Moreover, according to the gestalt of this operation, it becomes what the surface of a catalyst bed equipped with moderate porosity by desiccation processing mentioned above, and the property of the membrane electrode zygote obtained by the permeability of gas improving improves.

[0065] furthermore, according to the gestalt of this operation, the bond strength of a gas transparency mold charge collector and each class is markedly alike, and becomes high, and it excels in surface smooth nature and surface smoothness, and the variation in thickness is small and the membrane electrode zygote which a crack does not have further, either is obtained. furthermore, the discharge rate and life property of a fuel cell which are acquired from this zygote are markedly alike, and improve.

[0066]

[Effect of the Invention] according to the manufacture approach of the membrane electrode zygote of this invention, since the coating for each class is applied continuously and a catalyst bed and a polyelectrolyte layer are formed, the bond strength between layers is markedly alike, and becomes high, and it excels in surface smooth nature and surface smoothness, and the variation in thickness is small and the membrane electrode zygote which a crack does not have further, either is obtained. furthermore, the discharge rate and life property of a fuel cell which are acquired from this zygote are markedly alike, and improve.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] The schematic diagram of the membrane electrode zygote concerning the gestalt of the first operation

[Drawing 2] The sectional view of the membrane electrode zygote concerning the gestalt of the first operation

[Drawing 3] The schematic diagram showing the manufacturing installation of the membrane electrode zygote concerning the gestalt of the second operation

[Drawing 4] The schematic diagram showing the manufacturing installation of the membrane electrode zygote concerning the gestalt of the third operation

[Drawing 5] The schematic diagram showing the manufacturing installation of the membrane electrode zygote concerning the gestalt of the fourth operation

[Drawing 6] The schematic diagram showing the manufacturing installation of the membrane electrode zygote concerning the gestalt of the fifth operation

[Drawing 7] The schematic diagram showing the manufacturing installation of the membrane electrode zygote concerning the gestalt of the sixth operation

[Drawing 8] The schematic diagram showing the manufacturing installation of the membrane electrode zygote concerning the gestalt of the seventh operation

[Drawing 9] The schematic diagram of the cell which constitutes a fuel cell

[Description of Notations]

101, 102, 103 Slit

104, 105, 106 Manifold

201 [ ] First Catalyst Bed

301 [ ] Polyelectrolyte Layer

401 [ ] Second Catalyst Bed

601, 701, 801 Tank

602, 702, 802 Liquid-sending pump

603, 703, 803 Mikata bulb

11-13, 16, 17, 20, 21, 24, 25 Nozzle

2 Four Coating for catalyst beds

3 [ ] Coating for Polyelectrolyte Layers

5 [ ] Suck Back Equipment

6-8 Coating feeder

9 [ ] Base Material

10 [ ] Roll

14, 15, 18, 19, 27 Dryer

22 [ ] Press Roll

23 [ ] Gas Transparency Mold Charge Collector

26 [ ] Band Form of Polyelectrolyte

31 [ ] Poly Membrane

32 [ ] Fuel Electrode

33 [ ] Air Pole

34 35 Separator

---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-68320

(P2003-68320A)

(43) 公開日 平成15年3月7日 (2003.3.7)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
H 0 1 M	8/02	H 0 1 M	8/02
	4/86		4/86
	4/88		4/88
	4/92		4/92
	8/10		8/10
			E 5 H 0 1 8
			B 5 H 0 2 6
			K
審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 9 頁)			

(21) 出願番号 特願2001-255109(P2001-255109)

(22) 出願日 平成13年8月24日 (2001.8.24)

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 渡辺 勝

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72) 発明者 上山 康博

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(74) 代理人 110000040

特許業務法人池内・佐藤アンドパートナー  
ズ

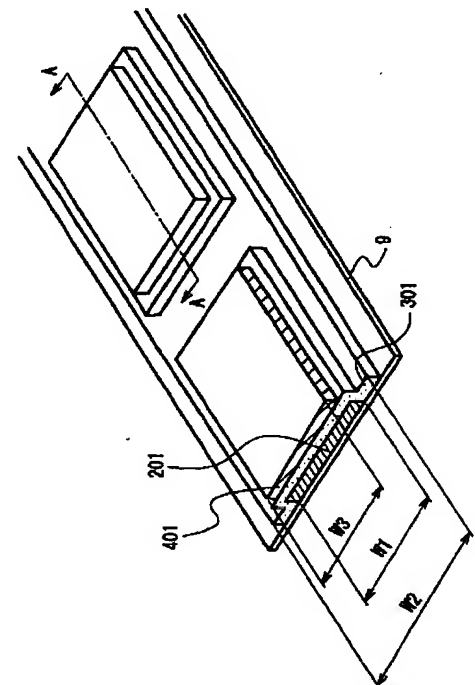
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 燃料電池用膜電極接合体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 燃料電池の生産性が飛躍的に高められると同時に、得られる燃料電池の性能も大きく向上する燃料電池用膜電極接合体の製造方法を提供する。

【解決手段】 基材9を連続して移送し、その上に貴金属担持固形物と水素イオン導電性樹脂とを含む塗料を塗布して基材9上に第一の触媒層201を形成し、次に水素イオン導電性樹脂を主成分とする塗料を塗布して第一の触媒層201上に高分子電解質層301を形成し、次いで貴金属担持固形物と水素イオン導電性樹脂とを含む塗料を塗布して第二の触媒層401を形成して三層積層帯を得る。続いて、この三層積層帯を打ち抜きして膜電極接合体を得る。ここでは各層の幅が、所定の関係を満たすように塗料を塗布する。



(2)

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基材を連続して移送し、前記基材上に貴金属を担持する固形物と、水素イオン導電性を有する樹脂とを含む塗料を帯状に塗布して基材上に第一の触媒層を形成し、それと同時にまたはその後に前記樹脂を主成分とする塗料を帯状に塗布して前記第一の触媒層上に高分子電解質層を形成し、それと同時にまたはその後に前記固形物と前記樹脂とを含む塗料を帯状に塗布して前記電解質層上に第二の触媒層を形成して全体として三層積層帯を作製し、次に前記三層積層帯を打ち抜きして三層積層体を作製する膜電極接合体の製造方法であって、前記第一の触媒層の幅 $W_1$ 、前記電解質層の幅 $W_2$ 、および前記第二の触媒層の幅 $W_3$ が、 $W_1 \leq W_2$ と $W_3 \leq W_2$ を満たすように塗料を塗布することを特徴とする燃料電池用膜電極接合体の製造方法。

【請求項2】 前記第一の触媒層と前記第二の触媒層は、互いの外縁が重なる矩形形状になるように塗料を間欠的に塗布することを特徴とする請求項1に記載の燃料電池用膜電極接合体の製造方法。

【請求項3】 前記第一の触媒層と前記第二の触媒層のそれぞれの固形分濃度が10～99%となるように各層を形成することを特徴とする請求項2に記載の燃料電池用膜電極接合体の製造方法。

【請求項4】 基材を連続して移送し、前記基材上に貴金属を担持する固形物と、水素イオン導電性を有する樹脂とを含む塗料を帯状に塗布し、それと同時にまたはその後に前記樹脂を主成分とする塗料を帯状に塗布して、前記基材上に触媒層と高分子電解質層よりなる二層積層帯を形成し、その後に前記固形物と前記樹脂とを含む塗料を帯状に塗布して前記二層積層帯上に第二の触媒層を形成して全体として三層積層帯を作製し、次に前記三層積層帯を打ち抜きして三層積層体を作製する膜電極接合体の製造方法であって、前記第一の触媒層と前記第二の触媒層は、互いの外縁が重なる矩形形状となるように塗料を間欠的に塗布することを特徴とする請求項1または3に記載の燃料電池用膜電極接合体の製造方法。

【請求項5】 基材を連続して移送し、前記基材上に貴金属を担持する固形物と、水素イオン導電性を有する樹脂とを含む塗料を帯状に塗布して前記基材上に第一の触媒層を形成し、その後に前記樹脂を主成分とする塗料を帯状に塗布し、それと同時にまたはその後に前記固形物と前記樹脂とを含む塗料を帯状に塗布して前記第一の触媒層上に高分子電解質層と触媒層よりなる二層積層帯を形成して全体として三層積層帯を作製し、次に前記三層積層帯を打ち抜きして三層積層体を作製する膜電極接合体の製造方法であって、前記第一の触媒層と前記第二の触媒層は、互いの外縁が重なる矩形形状になるように塗料を間欠的に塗布することを特徴とする請求項1または3に記載の燃料電池用膜電極接合体の製造方法。

【請求項6】 前記第一の触媒層および前記電解質層の

2

それぞれの固形分濃度が15～99%となるように各層を形成することを特徴とする請求項3に記載の燃料電池用膜電極接合体の製造方法。

【請求項7】 前記第一の触媒層の固形分濃度が15～99%、前記電解質層の固形分濃度が15～99.9%となるように各層を形成することを特徴とする請求項4または5に記載の燃料電池用膜電極接合体の製造方法。

【請求項8】 前記第一の触媒層を構成する矩形形状における、基材の移送方向の長さ $L_1$ 、前記電解質層を構成する矩形形状における、同方向の長さ $L_2$ 、および前記第二の触媒層を構成する矩形形状における、同方向の長さ $L_3$ が、 $L_1 \leq L_2$ と $L_3 \leq L_2$ を満たすように塗料を塗布することを特徴とする請求項2～5のいずれかに記載の燃料電池用膜電極接合体の製造方法。

【請求項9】 前記第二の触媒層を形成し、次にその表面にガス透過型集電体を貼着することを特徴とする請求項2または8に記載の燃料電池用膜電極接合体の製造方法。

【請求項10】 高分子電解質からなる帯状体を連続して移送し、前記帯状体の両側の面から、貴金属を担持する固形物と、水素イオン導電性を有する樹脂とを含む塗料を帯状にほぼ同時に塗布して前記帯状体上に第一の触媒層と第二の触媒層を形成して全体として三層積層帯を作製し、次に前記三層積層帯を打ち抜きして三層積層体を作製する膜電極接合体の製造方法であって、前記第一の触媒層の幅 $W_1$ 、前記電解質層の幅 $W_2$ 、および前記第二の触媒層の幅 $W_3$ が、 $W_1 \leq W_2$ と $W_3 \leq W_2$ を満たすように塗料を塗布することを特徴とする燃料電池用膜電極接合体の製造方法。

【請求項11】 前記第一触媒層と第二の触媒層を、その固形分濃度が15～99%となるように形成し、次に前記第一触媒層と第二の触媒層の表面にガス透過型集電体を貼着することを特徴とする請求項10に記載の燃料電池用膜電極接合体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高分子電解質型燃料電池に使用される膜電極接合体の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】燃料電池は、燃料ガスと、酸素等エアを含む酸化剤ガスとを電気化学的に反応させて電力エネルギーを発生させるものである。高分子電解質型燃料電池は、燃料電池の一種である。高分子電解質型燃料電池を構成する単電池の一例を図9に示す。

【0003】図9において、31は高分子電解質膜（以下、高分子膜という）、水素イオン導電性膜として使用される。32は燃料極であり、カーボンシートと撥水層よりなるガス拡散層（ガス透過型集電体等）と触媒層より構成される。33は空気極であり、燃料極と同様のガス拡散層と、触媒層より構成される。34、35はセパ



(3)

3

レータであり、単電池を接合して燃料電池を構成するときに燃料極に入る水素と空気極に入る空気とが混じるのを防ぐ役割を果たすものである。このうち、膜電極接合体は、高分子電解質膜31と、燃料極32、空気極33のそれぞれの触媒層とが接着されてなるものである。

【0004】このような高分子電解質型燃料電池は、次のようにして作製される。まず、貴金属触媒を担持するカーボン粉末を触媒体とし、これに結合剤樹脂を混合して触媒層用ペーストを作製する。さらに、水素を含む燃料ガスの通気性と電子導電性を併せ持った、例えば撥水处理を施したカーボンペーパー等でガス拡散層を形成し、このガス拡散層上に前述したペーストを塗布して触媒層を形成して電極を作製する。続いてこの電極を高分子膜の両面から接着して高分子電解質型燃料電池の単電池を作製する。

【0005】この高分子電解質型燃料電池において、触媒層と高分子膜とが接着された膜電極接合体は、高分子膜（高分子層）の表面に触媒層を直接形成する方法や、フィルム等の基材上に電極を形成したものを高分子膜に転写する方法等によって製造される。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかし、このような方法では、一般に触媒層等の各層を個別に塗布して形成するため燃料電池の生産性が低い。

【0007】また、各層の層間での接着を、各層を塗布して形成した後に行うため、触媒層と高分子膜との接着性に劣り、その結果、微少な隙間が生じて界面において分離することがあった。

【0008】さらに、触媒層の原料となる塗料を高分子膜の表面に塗布するとき、触媒層用塗料に含まれる溶媒が高分子膜を溶解したり、膨潤させたりして良好な膜電極接合体が得られないことがあった。

【0009】本発明は、燃料電池の生産性が飛躍的に高められると同時に、得られる燃料電池の性能も大きく向上する燃料電池用膜電極接合体の製造方法を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】上述した目的を達成するために、本発明の燃料電池用膜電極接合体の製造方法においては、基材を連続して移送し、この基材上に貴金属を担持する固形物と、水素イオン導電性を有する樹脂とを含む塗料を帯状に塗布して基材上に第一の触媒層を形成し、それと同時にまたはその後に水素イオン導電性を有する樹脂を主成分とする塗料を帯状に塗布して第一の触媒層上に電解質層を形成し、それと同時にまたはその後に貴金属を担持する固形物と水素イオン導電性を有する樹脂とを含む塗料を帯状に塗布して電解質層上に第二の触媒層を形成して三層積層帯を作製する。次に、この三層積層帯を打ち抜きして三層積層体を作製して、これを膜電極接合体とする。

4

【0011】ここで、第一の触媒層の幅 $W_1$ 、電解質層の幅 $W_2$ 、および第二の触媒層の幅 $W_3$ が、 $W_1 \leq W_2$ と $W_3 \leq W_2$ を満たすようする。

【0012】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について図面を用いて説明する。

【0013】（第一の実施の形態）図1に、本実施の形態に係る膜電極接合体の概略構成図を示す。ここで、9は膜電極接合体を連続して作製する際に用いるテープ状の基材であり、この上に各層が形成される。201は第一の触媒層であり基材9の上に形成される。また、301は高分子電解質層（高分子膜）であり、第一の触媒層の上に形成される。さらに、401は第二の触媒層であり、高分子電解質層301の上に形成される。

【0014】このような膜電極接合体は、次のように作製する。即ち、まず、ポリエチレンテレフタレート製またはガス透過型集電体からなる基材9を連続して移送しながら、その上に白金や白金合金等の触媒を担持する貴金属担持カーボン粉末、水素イオン導電性を有するフッ素樹脂、及び溶媒とが混合された塗料をノズルのスリットを通して押し出して帯状に塗布して、第一の触媒層201を形成する。

【0015】ここで、カーボン粉末としては、ケッチェンブラック、アセチレンブラック等の導電性カーボンブラックが使用できる。また、フッ素系樹脂としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリフッ化ビニリデン、ポリフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、パーフルオロスルホン酸等の単独または複数種が使用できる。さらに、溶媒としては、水、エチルアルコール、メチルアルコール、イソプロピルアルコール、エチレングリコール、メチレングリコール、プロピレングリコール、メチルエチルケトン、アセトン、トルエン、キシレン、 $n$ メチル-2-ピロリドン等の単独または複数種が使用できる。また、溶媒の添加量は、カーボン粉末を100として重量比で10～400とするのが良い。

【0016】第一の触媒層201の形成と同時に、または、その後に、水素イオン導電性を有するフッ素樹脂を主成分とする塗料をノズルのスリットを通して押し出して帯状に塗布して、第一の触媒層201上に高分子電解質層301を形成する。

【0017】次いで、貴金属担持カーボン粉末、水素イオン導電性を有する樹脂、及び溶媒を含む塗料をノズルのスリットを通して押し出して帯状に塗布して、高分子電解質層301上に第二の触媒層401を形成する。第一の触媒層201と第二の触媒層401の膜厚は、3～100 $\mu$ mの範囲とするのが良い。

【0018】こうして、三つの層が積層された帯状物（以下、三層積層帯という）を作製する。なお、ここで塗料を塗布する際には、第一の触媒層201の幅 $W_1$ 、高分子電解質層301の幅 $W_2$ 、および第二の触媒層4

(4)

5

01の幅 $W_3$ が、 $W_1 \leq W_2$ と $W_3 \leq W_2$ を満たすことが必要である。

【0019】次に、得られた三層積層帯を基材9から剥がし、所定の形状に打ち抜いて三層構造の積層体（以下、三層積層体という）、即ち膜電極接合体を作製する。次いで、この膜電極接合体の両面に撥水处理されたカーボンペーパーを貼り合わせて電極を作製する。さらに、この電極の外周部にゴム製のガasket板を接合し、冷却水とガスの流通用のマニホールド孔を形成する。

【0020】一方、外寸 $20\text{ cm} \times 32\text{ cm} \times 1.3\text{ mm}$ 、深さ $0.5\text{ mm}$ の、フェノール樹脂を含浸する黒鉛板からなる導電性セパレータ板を2枚準備する。このセパレータ板の内1枚は燃料ガス流通用の流路を、もう1枚は酸化剤ガス流通用の流路を備えたものとし、その流路と前記した電極のマニホールド孔とが接合するようにして、電極の表面と裏面から重ね合わせて接合し、最終的に図9に示す単電池を作製する。

【0021】本実施の形態によれば、基材上に各層用塗料を連続して塗布して各層を形成するため、膜電極接合体を構成する各層の境界面での接着強度が高くなり、カーボン粉末が凝集することなく、表面の平滑性や平坦性に優れ、膜厚のパラツキが小さく、ひび割れもない膜電極接合体が得られる。さらに、この接合体より得られる燃料電池の放電率や寿命特性が格段に向上する。

【0022】また、従来の、塗布と休止を繰り返すスクリーン印刷法や、シートに一枚一枚塗布していた方法において発生していた、塗布を休止する間に塗料中のカーボン粉末が凝集してノズルから均一に供給できなくなる不具合が解消され、燃料電池の生産性が飛躍的に高められる。

【0023】さらに、従来、高分子電解質層は機械的強度に劣り、また、溶媒により膨潤し易いために三層積層体を得るのが困難であったところ、本実施の形態によれば、塗料を連続して塗布して各層を形成することにより、容易に三層構造の膜電極接合体を得ることができ。また、高分子電解質層は、機械的強度の高い第一の触媒層と第二の触媒層によって保護され、触媒層同士も接触しなくなるため、得られる燃料電池のリーク不良等が有効に防止できる。

【0024】本発明では、図1に示すように、第一の触媒層201と第二の触媒層401を、互いの外縁が重なる矩形形状に形成されるように塗料を間欠的に塗布するのが好ましい。これにより、図示しない後の工程で、得られた膜電極接合体をシート状に打ち抜く際に、その打ち抜き形状を触媒層の矩形形状に合致させれば、高価な貴金属を含む触媒層のロスが極力防止でき、燃料電池の製造コストが低減される。

【0025】図2に図1のA-A断面を示す。本発明では、図2に示すように、第一の触媒層201の矩形形状

6

における、基材9の移送方向の長さ $L_1$ 、高分子電解質層301の矩形形状における、基材9の移送方向の長さ $L_2$ 、および第二の触媒層201の矩形形状における、基材9の移送方向の長さ $L_3$ が、 $L_1 \leq L_2$ と $L_3 \leq L_2$ を満たすように塗料を塗布するのが好ましい。これにより、触媒層201と触媒層401とが、積層後に実質的に接触しなくなり、得られる燃料電池のリーク不良等を抑制できる。

【0026】また、図1と図2に示すように、高分子電解質層301が第一の触媒層201を包み込むように形成するのが好ましい。これにより、得られる燃料電池のリーク不良がより効果的に抑制できる。

【0027】また、触媒層201と高分子電解質層301の層間には、塗料の組成を変更することにより層間の接着性を高める中間の層を形成するのが好ましい。これにより、膜電極接合体を構成する各層の境界面での接着強度がさらに高くなり、得られる燃料電池の放電率や寿命特性がさらに向上する。

【0028】さらに、第一の触媒層201と第二の触媒層401の固形分濃度がそれぞれ $10 \sim 99\%$ 、好ましくは $15 \sim 99\%$ となるように、乾燥処理等の手段を用いて各層を形成するのが良い。また、高分子電解質層301の固形分濃度が $10 \sim 99\%$ 、好ましくは $15 \sim 99\%$ 、より好ましくは $15 \sim 99.9\%$ となるように、乾燥処理等の手段を用いて各層を形成するのが良い。これにより、高分子電解質層の表層が適度な多孔性を備えたものとなり、得られる膜電極接合体の特性が向上する。また、各層の固形分濃度が前記した範囲内にあることにより、各層を同時でなく順次形成した場合でも、三層が混在せず明瞭に分離した高品質の膜電極接合体が得られる。

【0029】なお、高分子電解質層301は、図1に示すように帯状に連続的に形成しても良いが、第一の触媒層201や第二の触媒層401を構成する矩形形状と互いの外縁が重なる矩形形状になるように間欠的に塗布して形成しても良い。

【0030】これらの層を塗布により形成する方法としては、例えば、特許第2842347号公報や特許第3162026号公報に開示された方法が適用できる。ここでは、塗料の塗布と乾燥とを順次繰り返す方法、2種の塗料を同時に塗布して乾燥する方法、3種の塗料を同時に塗布して乾燥する方法のいずれの方法でも良い。また、貴金属担持カーボン粉末には、フッ素系樹脂を予め付着させたものを用いても良い。即ち、前述するフッ素系樹脂を、例えば三井鉱山（株）製ヘンシェルミキサーを用いてカーボン粉末に予め被着させておくこともできる。

【0031】（第二の実施の形態）図3に、本実施の形態で用いる膜電極接合体の製造装置の概略を示す。1は基材9上に塗料を吐出するノズルであり、スリット10

(5)

7

1、102、103、マニホールド104、105、106、サックバック装置5、塗料供給装置6、7、8より構成される。ここで、サックバック装置5は、ノズル1の各スリットから間欠的に塗料を塗布するために各マニホールド中の塗料を吸引する。また、塗料供給装置6は、各マニホールドに塗料を供給するものであり、塗料貯溜用のタンク601、塗料の送液ポンプ602、塗料の送液の切替を行う三方バルブ603から構成される。塗料供給装置8も同様の構成であり、塗料供給装置7は、三方バルブを備えない以外は、塗料供給装置6、8と同様の構成である。また、10はロールであり、基材9を連続して移送する。

【0032】この装置は、ノズル1に、スリット、マニホールド、塗料供給装置をそれぞれ3基ずつ備えており、ロール10により連続して移送される基材9上に塗料が同時に塗布される。

【0033】本装置を用いて、基材9上に各層を形成するときは、ノズル1のマニホールド104へ第一触媒層用塗料2を送り込み、スリット101から押し出し、ロール10によって連続的に移送される基材9の上に塗布して触媒層201を形成する。

【0034】ここでは、触媒層201が基材9上で帯状に整列する矩形形状に形成されるように、三方バルブ603を切り替え、ノズル1への塗料の供給を停止すると同時に、塗料を吸引するサックバック装置5を動作させ、ノズル1内部の塗料2を吸引しながら塗料を間欠的に供給する。さらに触媒層401は、触媒層201と同様に、触媒層201の矩形形状と外縁が重なるように、触媒層201と同様に塗料を間欠的に塗布する。また、高分子電解質層301はマニホールド105とスリット102に塗料を供給して帯状に連続的に塗布する。この際、第一の触媒層201の幅 $W_1$ と第二の触媒層401の幅 $W_3$ 、高分子電解質膜301の幅 $W_2$ が、 $W_1 \leq W_2$ と $W_3 \leq W_2$ を満たすようにする。

【0035】さらに、第一の触媒層201の矩形形状における、基材9の移送方向の長さ $L_1$ 、高分子電解質層301の矩形形状における、基材9の移送方向の長さ $L_2$ 、および触媒層201の矩形形状における、基材9の移送方向の長さ $L_3$ が、 $L_1 \leq L_2$ と $L_3 \leq L_2$ を満たすようにする。

【0036】こうして、本実施の形態では、各層の原料となる3つの塗料をノズル1からほぼ同時に供給して三層積層帯が作製される。さらに、第一の実施の形態と同様に膜電極接合体、単電池を作製する。

【0037】また、ここでは、各層の原料に用いる塗料の粘度と固形分濃度の調整は極めて重要であり、各層を安定して形成するために、塗布を供給する速度により変化させるせん断速度を同一とするときの各層の塗料の粘度ができるだけ均等になるようにする。具体的には、剪断速度が1000 (1/sec) のとき、各層の塗料粘度

8

は0.01~10 Pa・Sの範囲内になるようにし、かつ塗料2~4の粘度は中間の値のものを基準として±200%以内に収まるようにする。

【0038】本実施の形態によれば、基材上に各層用の塗料を同時に塗布して各層を形成するため、膜電極接合体を構成する各層の境界面での接着強度が格段に高くなり、また、表面の平滑性や平坦性に優れ、膜厚のバラツキが小さく、ひび割れもない膜電極接合体が得られる。さらに、この接合体より得られる燃料電池の放電率や寿命特性が格段に向上する。

【0039】(第三の実施の形態) 図4に、本実施の形態で用いる膜電極接合体の製造装置の概略を示す。1、12、13は基材9上に塗料を吐出するノズルであり、それぞれスリット2、12、13、マニホールド2、3、4より構成される。ここで、サックバック装置5は、ノズル1の各スリットから間欠的に塗料を塗布するために各マニホールド中の塗料を吸引する。ノズル12のみ、サックバック装置5を備えず、塗料を連続的に供給する。また、10はロールであり、基材9を連続して移送する。

【0040】この装置は、スリットとマニホールドからなるノズルを基材の移送方向に3基備えており、移送方向に直列した3基のロール10によって連続して移送される基材9上に塗料が同時に塗布される。

【0041】本装置を用いて、基材9上に各層を形成するときは、基材9が移送される方向に直列したノズル11~13のマニホールドへ触媒層用塗料2、4、高分子電解質層用塗料3をそれぞれ送り込み、ノズル11~13のスリットから押し出し、ロール10によって連続的に移送される基材9の上に順次塗布する。ここでは、隣接するロール10の間に設置された乾燥装置14、15により、触媒層201、高分子電解質層301、および触媒層201の各層の固形分濃度が10~99%、好ましくは15~99%となるようにオンラインで乾燥処理して各層を順次形成する。さらに、第一の実施の形態と同様に膜電極接合体、単電池を作製する。

【0042】本実施の形態によれば、前述した乾燥処理により、高分子電解質層の表層が適度な多孔性を備えたものとなり、得られる膜電極接合体の特性が向上する。

また、固形分濃度が前記した範囲内にることにより、このように各層を同時でなく順次形成した場合でも、三層が混在せずに明瞭に分離した高品質の膜電極接合体が得られる。また、各層の固形分濃度が前記した範囲内であれば、触媒層を、溶媒で溶解するときに層状に形成するのが困難となったり、触媒層を形成した後、その上に高分子電解質層を塗布するときに、触媒層に高分子電解質層用塗料が浸透して高分子電解質層を形成するのが困難となったりする不具合が防止できる。

【0043】(第四の実施の形態) 図5に、本実施の形態で用いる膜電極接合体の製造装置の概略を示す。1

(6)

9

6、17は基材9上に塗料を吐出するノズルであり、それぞれスリット、マニホールド、サックバック装置より構成される。ここで、サックバック装置は、ノズル16、17の各スリットから間欠的に塗料を塗布するために各マニホールド中の塗料を吸引する。また、2基のロールが、基材9を連続して移送する。

【0044】この装置は、スリットとマニホールドからなるノズルを基材の移送方向に2基備えており、移送方向に直列した2基のロールによって、ノズル16で、触媒層201と高分子電解質層301が同時に塗布され、その後、ノズル17で、高分子電解質層301上に触媒層401が塗布される。

【0045】本装置を用いて、基材9上に各層を形成するときは、基材9が移送される方向に直列したノズル16、17のマニホールドへ触媒層用塗料、高分子電解質層用塗料をそれぞれ送り込み、ノズル16、17のスリットから押し出し、ロールによって連続的に移送される基材9の上に順次塗布する。ここでは、隣接するロールの間に設置された乾燥装置14、15により、第一の触媒層の固形分濃度が15～99%となり、高分子電解質層301および触媒層401の各層の固形分濃度が15～99%、好ましくは15～99.9%となるようにオンラインで乾燥処理して各層を順次形成する。さらに、第一の実施の形態と同様にして膜電極接合体、単電池を作製する。

【0046】本実施の形態によれば、前述した乾燥処理により、高分子電解質層の表層が適度な多孔性を備えたものとなり、得られる膜電極接合体の特性が向上する。また、固形分濃度が前記した範囲内にあることにより、このように各層を同時でなく順次形成した場合でも、三層が混在せずに明瞭に分離した高品質の膜電極接合体が得られる。

【0047】なお、本実施の形態では各層を一度のオンライン処理で形成しているが、第一の触媒層201と高分子電解質層301とを二層構造になるよう形成した後、一旦巻き取り、再度オンラインで第二の触媒層401を形成してもよい。このように、第一の触媒層201と高分子電解質層301とが同時に塗布されて形成されていれば、両層の接着強度が高められる。

【0048】（第五の実施の形態）図6に、本実施の形態で用いる膜電極接合体の製造装置の概略を示す。20、21は基材9上に塗料を吐出するノズルであり、それぞれスリット、マニホールド、サックバック装置より構成される。ここで、サックバック装置は、ノズル20、21の各スリットから間欠的に塗料を塗布するために各マニホールド中の塗料を吸引する。また、2基のロールが、基材9を連続して移送する。

【0049】この装置は、スリットとマニホールドからなるノズルを基材の移送方向に2基備えており、移送方向に直列した2基のロールによって、ノズル20で、第

10

一の触媒層201が塗布される。その後、ノズル21で、第一の触媒層201上に高分子電解質層301と第二の触媒層401が同時に塗布される。

【0050】本装置を用いて、基材9上に各層を形成するときは、基材9が移送される方向に直列したノズル20、21のマニホールドへ触媒層用塗料、高分子電解質層用塗料をそれぞれ送り込み、ノズル20、21のスリットから押し出し、ロールによって連続的に移送される基材9の上に順次塗布する。ここでは、隣接するロールの間に設置された乾燥装置18、19により、第一の触媒層201の固形分濃度が15～99%となり、高分子電解質層301および第二の触媒層401の各層の固形分濃度が15～99%、好ましくは15～99.9%となるようにオンラインで乾燥処理して各層を順次形成する。さらに、第一の実施の形態と同様にして膜電極接合体、単電池を作製する。

【0051】本実施の形態によれば、前述した乾燥処理により、高分子電解質層の表層が適度な多孔性を備えたものとなり、得られる膜電極接合体の特性が向上する。また、固形分濃度が前記した範囲内にあることにより、このように各層を同時でなく順次形成した場合でも、三層が混在せずに明瞭に分離する高品質の膜電極接合体が得られる。

【0052】なお、本実施の形態では各層を一度のオンライン処理で形成しているが、第一の触媒層201を単層構造になるよう形成した後、一旦巻き取り、再度オンラインで高分子電解質層301と第二の触媒層401を形成してもよい。このように、高分子電解質層301と第二の触媒層401とが同時に塗布されて形成されていれば、両層の接着強度が高められる。

【0053】（第六の実施の形態）図7に、本実施の形態で用いる膜電極接合体の製造装置の概略を示す。23はガス透過型集電体（基材）である。また、201は第一の触媒層、301は高分子電解質層、401は第二の触媒層であり、それぞれガス透過型集電体23上に形成される。

【0054】本装置を用いて、ガス透過型集電体23上に各層を形成するときは、ノズルのマニホールドへ各塗料を送り込み、スリットから押し出し、連続的に移送されるガス透過型集電体23の上に塗布して第一の触媒層201、高分子電解質層301、および第二の触媒層401を形成して三層構造帯を作製する。

【0055】次に、図7に示すように、得られた三層構造帯ともう一方のガス透過型集電体23を、それぞれプレスロール22によりオンラインで供給しながら、両者を貼り合わせる。さらに、第一の実施の形態と同様にして膜電極接合体、単電池を作製する。なお、ここでは、ガス透過型集電体に、カーボンペーパーを用いたが、その他カーボンクロス、カーボン不織布等も使用できる。

(7)

11

【0056】本実施の形態によれば、触媒層とガス透過型集電体とをオンライン処理で貼り合わせるため、触媒層とガス透過型集電体との接着強度が高められ、得られる膜電極接合体の特性が向上する。

【0057】また、本実施の形態によれば、ガス透過型集電体と各層の接着強度が格段に高くなり、また、表面の平滑性や平坦性に優れ、膜厚のバラツキが小さく、さらにひび割れもない膜電極接合体が得られる。さらに、この接合体より得られる燃料電池の放電率や寿命特性が格段に向上する。

【0058】（第七の実施の形態）図8に、本実施の形態で用いる膜電極接合体の製造装置の概略を示す。24、25は塗料を吐出するノズルであり、それぞれスリット、マニホールド、サックバック装置より構成される。ここで、サックバック装置は、ノズル24、25の各スリットから間欠的に塗料を塗布するために各マニホールド中の塗料を吸引する。

【0059】この装置は、スリットとマニホールドからなるノズルを基材の移送方向に2基備えている。移送方向に直列した2基のロールによって、ノズル24、25で、第一の触媒層201と第二の触媒層401が、図示しないロールによって連続的に移送される高分子電解質の帯状体（高分子膜）26の両面から同時に塗布される。

【0060】本装置を用いて、高分子電解質の帯状体26上に各層を形成するときは、ノズルのマニホールドへ各塗料を送り込み、スリットから押し出し、連続的に移送される高分子電解質層301の両面に塗布して第一の触媒層201および第二の触媒層401を形成する。この際、第一の触媒層201の幅 $W_1$ と第二の触媒層401の幅 $W_3$ 、高分子電解質層301の幅 $W_2$ が、 $W_1 \leq W_2$ と $W_3 \leq W_2$ を満たすようにする。

【0061】次に各層の固形分濃度が15～99%の範囲内となるように乾燥装置18により乾燥処理して各層を形成し、次いで第一の触媒層201と第二の触媒層401の表面にガス透過型集電体を図7に示すプレスロールで接着させる。さらに、第一の実施の形態と同様にして膜電極接合体、単電池を作製する。

【0062】なお、ここでは、特許第3162026号公報に開示された方法で塗布するが、特開平10-340727号公報に開示された方法も適用できる。

【0063】本実施の形態によれば、高分子電解質層の両面に第一の触媒層201と第二の触媒層401が同時に形成されるので、触媒層の収縮によって、高分子電解質層の平坦性を損なわれることがない。

【0064】また、本実施の形態によれば、前述した乾燥処理により、触媒層の表層が適度な多孔性を備えたものとなり、ガスの透過性が向上して得られる膜電極接合体の特性が向上する。

【0065】さらに、本実施の形態によれば、ガス透過

12

型集電体と各層の接着強度が格段に高くなり、表面の平滑性や平坦性に優れ、膜厚のバラツキが小さく、さらにひび割れもない膜電極接合体が得られる。さらに、この接合体より得られる燃料電池の放電率や寿命特性が格段に向上する。

【0066】

【発明の効果】本発明の膜電極接合体の製造方法によれば、各層用の塗料を連続して塗布して触媒層と高分子電解質層を形成することから、層間の接着強度が格段に高くなり、また、表面の平滑性や平坦性に優れ、膜厚のバラツキが小さく、さらにひび割れもない膜電極接合体が得られる。さらに、この接合体より得られる燃料電池の放電率や寿命特性が格段に向上する。

【図面の簡単な説明】

【図1】 第一の実施の形態に係る膜電極接合体の概略図

【図2】 第一の実施の形態に係る膜電極接合体の断面図

【図3】 第二の実施の形態に係る膜電極接合体の製造装置を示す概略図

【図4】 第三の実施の形態に係る膜電極接合体の製造装置を示す概略図

【図5】 第四の実施の形態に係る膜電極接合体の製造装置を示す概略図

【図6】 第五の実施の形態に係る膜電極接合体の製造装置を示す概略図

【図7】 第六の実施の形態に係る膜電極接合体の製造装置を示す概略図

【図8】 第七の実施の形態に係る膜電極接合体の製造装置を示す概略図

【図9】 燃料電池を構成する単電池の概略図

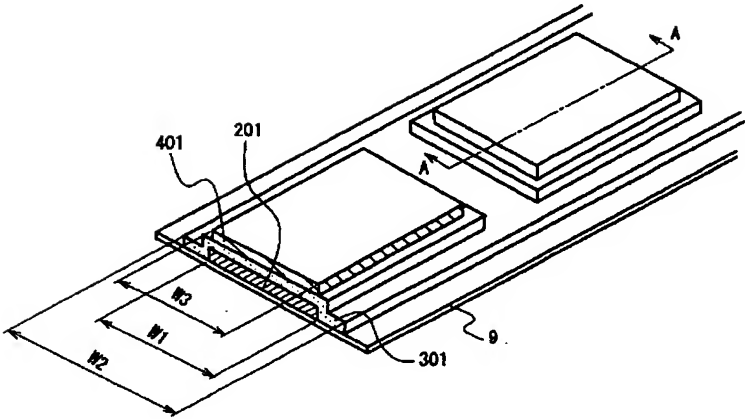
【符号の説明】

101、102、103	スリット
104、105、106	マニホールド
201	第一の触媒層
301	高分子電解質層
401	第二の触媒層
601、701、801	タンク
602、702、802	送液ポンプ
603、703、803	三方バルブ
11～13、16、17、20、21、24、25	ノズル
2、4	触媒層用の塗料
3	高分子電解質層用の塗料
5	サックバック装置
6～8	塗料供給装置
9	基材
10	ロール
14、15、18、19、27	乾燥装置

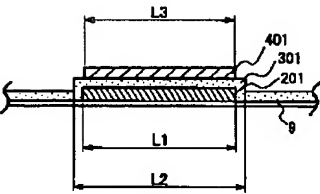
(8)

2 2	13	プレスロール	3 1	14	高分子膜
2 3		ガス透過型集電体	3 2		燃料極
2 6		高分子電解質の帯状	3 3		空気極
体			3 4、3 5		セパレータ

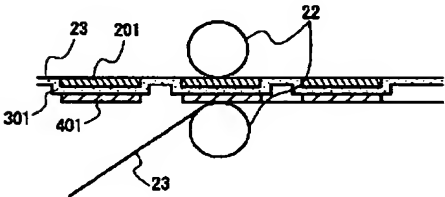
【図 1】



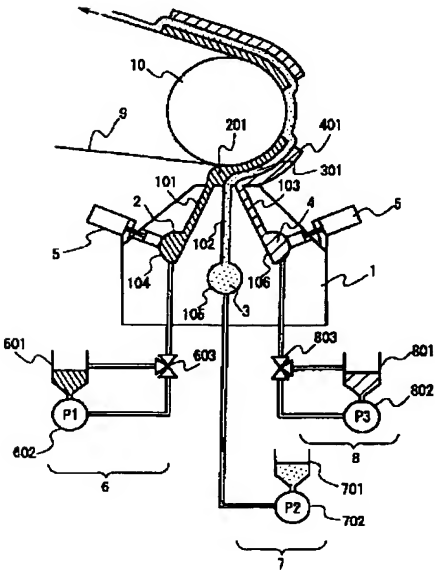
【図 2】



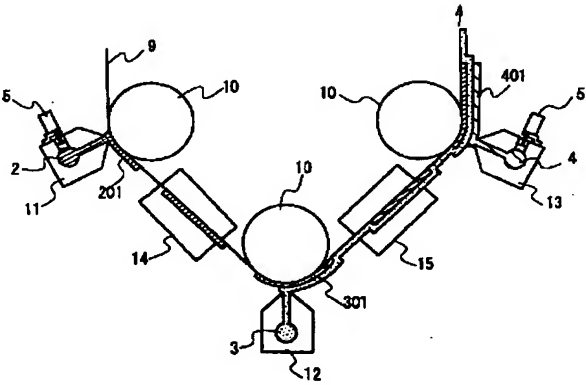
【図 7】



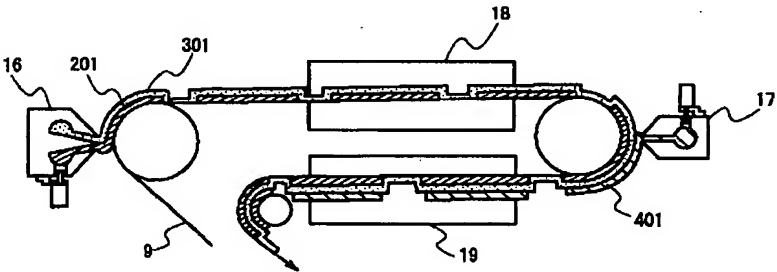
【図 3】



【図 4】

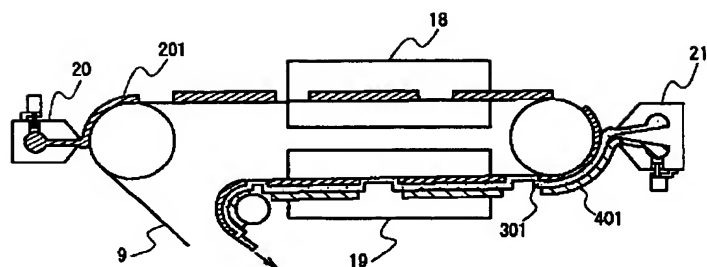


【図 5】

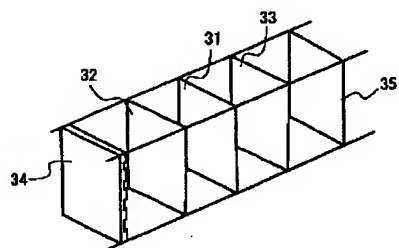


(9)

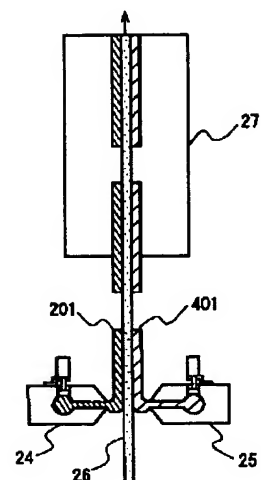
【図6】



【図9】



【図8】



電極 : 燃料極-高分子膜-空気極  
単電池 : セパレーター-燃料極-高分子膜-空気膜-セパレーター

フロントページの続き

Fターム(参考) 5H018 AA06 AS01 BB08 BB11 DD08  
EE03 EE17 HH03 HH05  
5H026 AA06 BB04 BB06 CX05 EE02  
EE18 HH03 HH05